

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

20,125Q

5-G3, 5-G, 12-B1

21.10.66 HENK

**POLYURETHANE COATINGS PREPD. USING PHENOL-ALCOHOL CONDENSATES AS HYDROXY  
COMPONENTS**

FR.1,541,410 clg. 21.10.66 (GE) as H.60,824

Pub. 4.10.68

Henkel &amp; Cie, G.m.b.H.

**NEW**

Polyurethanes for use as coatings are prepared from polyisocyanate and the condensation produces of (a) (substituted) phenols (I) with (b) unsaturated branched or straight-chain alcohols (II) of 10-48 C atoms, and /or their reaction products with ethylene oxide or propylene oxide. These products may be used either alone or together with conventional hydroxyl - containing components.

**USES**

Coatings for metals, wood, rubber, synthetic resins textiles, paper.

**MATERIALS**

Suitable (I) are e.g. phenol (III) alkyl phenols, hydroquinone, bisphenol A. Suitable (II) are e.g. decenol, oleyl alcohol (IV), octadecadiene -9, 12-ol.

**ADVANTAGES**

The coatings have good chemical resistance and mechanical properties as well as a convenient "pot-life" at ambient temperatures.

P25/WFA/WFA/SBS

20,125Q

1541410

1,541,410 [P.V. 125.001]. — 19 octobre 1967.

C 06 g 22/00. — Procédé de préparation de revêtements en polyuréthanes. — Société dite : HENKEL & Cie, G.m.b.H., rep. par M. Lordonnais. — Pr. République Fédérale d'Allemagne : 21 octobre 1966, n° H 60,824, au nom de la demanderesse.

BASIC Prov. FP 6597 HENK 21.10.66.

Dr. H-1.101/235

F 3287

20,125Q  
B R E V E T  
D' I N V E N T I O N

## Procédé de préparation de revêtements en polyuréthanes

## Société dite:

HENKEL &amp; Cie., G.m.b.H.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de revêtements en polyuréthanes à partir de dérivés contenant des groupes hydroxyles et des polyisocyanates, permettant d'obtenir des revêtements stables aux produits chimiques et possédant de bonnes propriétés mécaniques.

On connaît l'utilisation, comme revêtements protecteurs pour les matériaux les plus divers, de laques à base d'isocyanates polyvalents et de polyesters contenant des groupes hydroxyles, préparés par estérification d'acides dicarboxyliques avec des alcools di- ou trivalents.

Les revêtements ainsi préparés présentent cependant des inconvénients

0540

20125

au point de vue stabilité à l'hydrolyse du fait des groupements esters.

D'autre part, il est connu de transformer des éthers polyglycoliques par des isocyanates polyvalents en produits durcissables, pouvant également être utilisés comme laques. Ces agents de revêtement sont également sensibles aux solutions aqueuses de produits chimiques.

De plus, il est connu de préparer des laques stables à température ambiante, à partir du produit de réaction d'un polyisocyanate organique avec un alcool monovalent aliphatique, cycloaliphatique ou araliphatique et une polyamide. Une telle laque ne constitue cependant pas un revêtement autoréticulant, durcissant à froid. En outre, il est connu de préparer des laques séchant à l'air à partir de diisocyanates et de monalcools non saturés. Ces laques doivent cependant être durcis par addition de dérivés métallo-organiques déterminés. Dans les deux cas précités, on n'utilise pas, notamment, de dérivés à plusieurs groupes hydroxyles. Finalement, on connaît des revêtements qui, à côté des polyisocyanates, contiennent des alcools à chaîne relativement courte, comme le butanediol ou également le décaméthyléneglycol. De telles compositions pour laques donnent des revêtements ne durcissant que lentement à température ambiante, dont la qualité laisse sérieusement à désirer et qui doivent être alors durcis à température élevée.

La présente invention a pour but des revêtements en polyuréthanes à partir de dérivés contenant des groupes hydroxyles et de polyisocyanates, possédant une résistance chimique et mécanique élevée et dont les composants, avec une durée de vie en pot ("potlife") suffisante pour leur transformation, réagissent et durcissent en un temps court, déjà à température ambiante, en une masse convenable.

On atteint ce but en utilisant, en tant que composants comprenant des groupes hydroxyliques, des produits de condensation de phénols ou des dérivés phénoliques avec des alcools non saturés, à chaîne droite ou ramifiée, ayant de 10 à 48 atomes de carbone, qui peuvent éventuellement

être alcoxyrés, et/ou leurs produits de réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.

Les produits de condensation cités ou leurs produits de transformation avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène sont utilisés, 5 de préférence, comme seuls composants comprenant des groupes hydroxyles. Eventuellement, on peut utiliser aussi, en même temps, d'autres substances connues à groupes hydroxyles, convenant pour la préparation de revêtements en polyuréthanes.

Les dérivés de condensation utilisés comme composants contenant 10 des groupes hydroxyles peuvent être préparés avantageusement par réaction de phénols ou dérivés phénoliques avec des alcools non saturés, à chaîne droite ou ramifiée, à 10 - 48 atomes de carbone, pouvant aussi être éventuellement alcoxyrés, en présence de silicates d'aluminium acides comme catalyseurs, à température de 100 à 150°C. Comme catalyseurs conviennent 15 particulièrement les silicates d'aluminium activés par des acides minéraux et ayant un pH de 3 - 5, que l'on utilise en une quantité de 1 à 15% en poids, calculée sur le mélange réactionnel. Il y a lieu de remarquer à ce sujet que, malgré la présence de plusieurs doubles liaisons dans une chaîne droite de molécule d'alcool, on ne fixe qu'une mole de phénol à cette chaîne, même en utilisant un excès de phénol. Avec les produits 20 ramifiés, ce qui est le cas par exemple avec les alcools de Guerbet, on ne peut fixer qu'une mole de phénol par chaîne individuelle, même si les chaînes ramifiées contiennent des doubles liaisons.

En tant que phénols ou dérivés phénoliques convenant pour la 25 préparation de dérivés de condensation, on peut citer, en plus du phénol, les phénols polyvalents, tels que pyrocatechine, pyrogallol ou hydroquinone, les phénols substitués au noyau aromatique, comme les alcoylphénols, par exemple crésols, xylénols, ainsi que les halogénophénols et les produits à plusieurs noyaux aromatiques, comme par exemple le bisphénol-A. 30 Convient aussi les phénols dérivés d'aromatiques à plusieurs noyaux

comme le naphtol et ses dérivés. Evidemment, ne conviennent que les phénols ou dérivés phénoliques substitués, qui peuvent être alcoyés grâce à la présence d'au moins un atome d'hydrogène échangeable sur le noyau.

5 Les alcools convenant pour la préparation des dérivés de condensation sont, par exemple, les alcools gras non saturés ayant de 10 à 48 atomes de carbone, contenant une ou plusieurs doubles liaisons dans la molécule, comme le décénol, le dodécénol, l'hexadécénol, l'octadécénol (alcool oléylque), l'octadécadiène-(9,12)-01 (alcool linoléylque), 10 l'octadécatriène-(9,12,15)-01-(1) (alcool linolérylque).

15 On peut employer, en particulier, des alcools gras non saturés à doubles liaisons conjuguées, spécialement ceux pouvant être obtenus à partir de cires naturelles ou d'acides gras non saturés d'huiles et graisses naturelles, aussi bien sous forme pure qu'en mélange. D'autres alcools non saturés qui conviennent sont les alcools de Guerbet préparés à partir d'alcools ou de mélanges d'alcools mono- ou polyinsaturés, en particulier ceux qui sont préparés par réaction de Guerbet à partir des alcools non saturés obtenus au départ de cires naturelles ou d'acides gras non saturés d'huiles et graisses naturelles. De plus, on peut employer 20 aussi les produits d'éthoxylation ou de propoxylation des alcools gras cités ci-dessus en tant que composants alcooliques non saturés à faire réagir avec les phénols.

25 Dans de nombreux cas, il est avantageux d'utiliser, au lieu des produits de condensation de phénols sur des alcools gras non saturés, les produits de réaction de ces dérivés avec 1 à 6 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène par mole de dérivé de condensation. De cette façon, on peut faire varier la flexibilité du revêtement dans de larges limites, en même temps que l'on augmente la stabilité aux produits chimiques. Conviennt particulièrement les produits de réaction des dérivés de condensation avec 1 à 6 moles d'oxyde de propylène. En utilisant des

20125

0543

produits à plus forte teneur en oxyde d'alcocylène, la stabilité aux produits chimiques rétrograde. Pour la préparation de tels produits de condensati n, on peut, par exemple, fixer d'abord quelques moles d'oxyde d'éthylène à un alcool gras non saturé puis faire réagir ce produit éthoxylé avec du phénol ou un dérivé phénolique. Finalement, on condense d'autres moles d'oxyde de propylène au produit de condensation phénolique ainsi obtenu. On peut aussi utiliser des mélanges de deux types de produit. On effectue l'éthoxylation ou la propoxylation de façon usuelle. Tous les dérivés cités ci-dessus, à utiliser en tant que composants contenant des groupes hydroxyles, doivent, le plus possible, être exempts de matières premières non transformées ou de parties monofonctionnelles car ces parties provoquent des ruptures de chaînes et défavorisent la formation de polyuréthanes à poids moléculaire élevé.

Comme polyisocyanates conviennent les di- ou polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques usuels techniques, comme par exemple hexaméthylènediisocyanate, toluylènediisocyanate, p,p'-diphényldiisocyanate, p,p'-diphényleméthanediiisocyanate, p-phénylènediisocyanate, p,p',p"-triphenylméthanetriisocyanate et leurs produits d'addition à des alcools polyvalents à bas poids moléculaire, comme par exemple le produit d'addition de toluylènediisocyanate ou triméthylolpropane dans le rapport moléculaire 3 : 1.

Pour la préparation de revêtements en polyuréthanes suivant l'invention, on dissout les deux composants dans un solvant inerte adéquat, comme, par exemple, acétate d'éthyle, diacétate d'éthylèneglycol, benzène, toluène, xylène, chlorure de méthylène, dioxane et autres et on mélange à la quantité correspondante de polyisocyanate. A cet effet et en fonction-de-l'utilisation envisagée du revêtement et de la matière des composants, on utilise soit des quantités stoechiométriques ou un léger excès ou aussi un défaut en polyisocyanate. Lors de l'utilisation de produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, un excès

20125

0514

en polyisocyanate est recommandé et le rapport des groupes isocyanates aux groupes hydroxyles doit notamment se situer sous les limites de 1,0 à 2,5 .

De plus, il est possible d'augmenter la réticulation et, par 5 conséquent, la stabilité aux produits chimiques par co-utilisation de petites quantités de dérivés polyhydroxyliques à bas poids moléculaire. Le glycol et la glycérine se sont avérés, sans contredit, comme les moins adéquats. On a obtenu les résultats les plus favorables par une addition de 0,5 - 1,5 % en poids, calculée sur la charge totale, de triméthylolpropane. 10

On peut influencer, en outre, la vitesse de durcissement et les propriétés des films par addition de catalyseurs. Les amines tertiaires comme, par exemple, la triéthylamine, ou leurs sels se sont avérés à cet effet des accélérateurs utilisables et utilisés en une quantité de 0,001 15 à 0,1 % en poids, calculée sur la charge totale, en fonction du type de dérivé contenant des groupes hydroxyles utilisé comme réactif et des exigences auxquelles doit répondre le revêtement.

Les mélanges obtenus suivant l'invention et constitués de dérivé avec groupes hydroxyles, polyisocyanate, solvant et éventuellement dérivé 20 polyhydroxylique à bas poids moléculaire, catalyseur, sont compatibles avec des pigments, comme par exemple jaune de zinc, dioxyde de titane, talc, etc..., et on peut les appliquer par vaporisation, peinturage ou trempage sur les surfaces sèches à recouvrir. En fonction du choix du polyisocyanate et des autres additifs, ils durcissent à température ambiante en 1 à 4 heures environ et deviennent secs comme de la poussière. 25 Les couches de vernis acquièrent leur dureté définitive au bout de 3 à 5 jours environ.... Evidemment, on peut éventuellement effectuer le durcissement à température plus élevée et en un temps relativement plus court.

La préparation des produits de condensation de phénols ou dérivés 30 de phénols aux alcools non saturés, utilisés dans les exemples ci-après,

**20125**

**0545**

- 7 -

a été effectuée de la façon suivante : on a ajouté les réactifs, avec les quantités ou les rapports moléculaires donnés dans le Tableau I ci-après, dans un réacteur pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux. On a utilisé, en tant que catalyseur, de la terre décolorante commercialisée sous la marque "TONSIL L 80" (pH 3,8) de la firme "Südchemie", München, cette terre ayant été préalablement séchée trois heures à 120°C. On a chauffé le mélange réactionnel sous atmosphère d'azote et vive agitation à la température donnée et, après quatre heures, on a refroidi à 100°C. A cette température, on a enlevé le catalyseur. Finalement, on a éliminé le phénol et l'alcool gras n'ayant pas réagi, par distillation à 0,01 torr jusqu'à une température de 190°C. Le produit de condensation formait le résidu. Les rendements se réfèrent à une mole de phénol transformé par chaîne hydrocarbonée non saturée, un rendement de 100% signifiant que 1 mole de phénol a été condensée par 15 chaque chaîne hydrocarbonée non saturée, qui peut être aussi une partie d'une structure à chaîne ramifiée.

Pour la préparation de dérivés de condensation avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, on a fait réagir le produit de condensation phénolique, obtenu suivant les données préparatives ci-dessus, à 20 100°C avec une solution méthanolique à 30% de méthylate sodique en quantité telle qu'il y ait 0,2% en poids de sodium par rapport au produit de condensation. On a débarrassé la solution claire, chaude, du méthanol par traitement à 60°C, sous vide, en autoclave, puis on a chauffé en atmosphère d'azote, à la température de réaction donnée dans le Tableau II. 25 On a fixé l'oxyde d'alcoylène sous une pression allant jusqu'à environ 6 atmosphères, dans le rapport moléculaire donné. On a neutralisé le produit d'alcoxylation par de l'acide formique concentré et on l'a séparé à chaud du formiate sodique précipité.

Pour la préparation des dérivés de condensation de phénols sur 30 les alcools gras ou leurs produits de réaction avec les oxydes d'alcoylène,

**20125**

**0546**

à utiliser d'après la présente invention, aucune protection n'est demandée dans le présent brevet.

On a préparé les produits de condensation phénoliques ci-après comme matières premières pour les revêtements en polyuréthane. Par 5 "sojacénol" on désigne un mélange technique d'alcools C<sub>18</sub> principalement non saturés, obtenus par hydrogénéation d'huile de soja avec ménagement des doubles liaisons. De même, "linocénol" représente un mélange technique d'alcools gras non saturés obtenus par hydrogénéation d'huile de lin avec ménagement des doubles liaisons. Les dénominations "alcools de Guerbet 10 de soja" et "alcools de Guerbet de lin" se rapportent à des alcools de Guerbet préparés à partir de sojacénol et de linocénol.

Les produits de condensation repris dans les Tableaux I et II ont été dissous dans de l'acétate d'éthyle anhydre, éventuellement avec addition de triméthylolpropane du commerce (indice OH de 1219) et/ou de triéthylamine. On a fait réagir les solutions avec les quantités correspondant à l'indice hydroxyle ou un léger excès d'une solution commerciale à 75% de produit d'addition de toluylènediisocyanate à du triméthylolpropane (rapport moléculaire 3 : 1) ("DESMODUR L 75") désigné de façon simplifiée dans le Tableau III par solution d'isocyanate, jusqu'à obtention de 15 solutions de laques à environ 50%. Dans quelques exemples, au lieu du produit d'addition de toluylènediisocyanate au triméthylolpropane, on a utilisé une solution à 75% du produit de condensation d'hexaméthylènediisocyanate et d'eau (rapport moléculaire 3 : 1) ("DESMODUR N"), désigné de façon simplifiée dans le Tableau III par solution d'isocyanate N. On l'a 20 laissé reposer pendant environ 1 heure 1/2 à température ambiante et on a obtenu un film clair après avoir étendu sur une plaque de verre. On a ensuite laissé vieillir les films pendant un jour à température ambiante, 25 on a enlevé de la plaque de verre et maintenu pendant 3 jours à 50°C. Dans chaque cas, les films étaient élastiques, clairs et durs. On a testé 30 leur stabilité aux produits chimiques en immergeant des bandes du film dans 20125 0547

de l'eau, de la soude caustique à 20% et de l'acide chlorhydrique à 20%, à une température de 100°C.

A titre de comparaison, on a testé des films préparés suivant les données ci-dessus, mais où, au lieu des dérivés de condensation contenant des groupes hydroxyles de l'invention, on a utilisé des polyesters commerciaux obtenus à partir d'acide adipique, d'acide phthalique et d'alcool trivalent à indice hydroxyle de 298 ("DESMOPHEN 800") et à partir d'acide adipique, d'alcool di- ou trivalent et de butylèneglycol avec un indice hydroxyle de 220 ("DESMOPHEN 1100").

10 Les propriétés mécaniques, telles que résistance à la traction, ténacité en barreaux entaillés, dilatation et polissage sont bonnes pour tous les films clairs et ne se différencient pas notablement. La résistance des films individuels vis-à-vis de différents produits chimiques est reprise dans le Tableau III .

15 Les caractères utilisés à titre de simplification ont la signification suivante :

U	=	inchangé
F	=	se colore en foncé
W	=	blanchit
20 Z	=	se décompose
+	=	début
++	=	modérément
+++	=	fortement
++++	=	très fortement

20125

0548

Tableau I

N°	Produit de départ (en grammes)	Rapport molécula- ire	% en poids de ter- re déco- lorante acide	Tempé- rature de réac- tion (°C)	Indi- ce OH (Rendement)	
1	Phénol (141)	Alcool oléylaque (132,9)	3:1	10	160 ( 92%)	276
2	Phénol ( 94)	Sojaocénol ( 89 )	3:1	10	163 ( 92%)	268
3	Phénol ( 94)	Linocénol ( 89 )	3:1	10	180 ( 77%)	277
4	α-naphtol (144,1)	Sojaocénol ( 88,6)	3:1	10	160 ( 71%)	220
5	Pyrocate- chine (110)	Sojaocénol ( 88,6)	3:1	10	160 (100%)	430
6	O-chlorophé- nol (128,5)	Sojaocénol ( 88,6)	3:1	10	165-174 ( 42%)	246
7	Phénoxyé- thanol (103,5)	Sojaocénol ( 66,5)	3:1	10	160 ( 56%)	236
8	1-Phénoxy- 2-oxypropane ( 91,2)	Sojaocénol (53,2)	3:1	10	160 ( 71%)	249
9	O,O'-Diphé- nol (111,7)	Sojaocénol ( 53,2)	3:1	10	160 ( 78%)	423
10	Phénol ( 361)	Alcool de Guer- bet de soja (335)	6:1	10	160 ( 83%)	110
11	Phénol ( 130)	Alcool de Guerbet de lin (111)	6:1	10	170 ( 52%)	156
11a	p-crésol ( 162)	Sojaocénol (134)	3:1	10	165 ( 72%)	226
11b	Phénol ( 200)	Alcool oléylaque + 1 PO (200)	3:1	10	160 ( 90%)	247,5

20125

0549

Quelques uns des produits de condensation du phénol repris dans le Tableau I ci-dessus ont été transformés avec l'oxyde d'éthylène (EO) ou l'oxyde de propylène (PO) suivant les données du Tableau II ci-dessous.

Tableau II

N°	Produit d'addition	EO ou PO	Rapport moléculaire	Conditions de réaction	Indice OH
				Durée (heures)	Température (°C)
12	Produit d'addition sojaocénol-phénol n° 2 Tableau I	PO	1:2	3	140
13	n° 2 Tableau I	PO	1:3	5	144
14	n° 2 Tableau I	PO	1:5	5	150
15	Produit d'addition linocénol-phénol n° 3 Tableau I	EO	1:1	2,5	135
16	n° 3 Tableau I	PO	1:3	2 1/4	135
17	Produit d'addition d'alcool de Guerbet de soja-phénol n° 10 Tableau I	PO	1:2	3,5	140
18	Produit d'addition d'alcool de Guerbet de lin-phénol n° 11 Tableau I	PO	1:2	3 3/4	125
19	n° 11 Tableau I	PO	1:6	3 1/4	130
20	n° 4 Tableau I	PO	1:1	1,5	145
21	n° 11a Tableau I	PO	1:1	1	145

20125

0550

Tableau III

- 12 -

Exemples	Composition de laque	NCO:OH	Vie en pot (pot-life)	Stabilité	3h				5h	
					5	15	30	1h	U	U
1)	5 g "DESHOPHEN 800" 10 g solution d'isocyanate 9 g acétate d'éthyle	1,3:1	2 jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% 100°C HCl 20% 100°C	U W++++ F+	U W++++ F+	U W++++ F+	U W+	U	U
2)	5 g "DESHOPHEN 1100" 7,5 g solution d'isocyanate 9 g acétate d'éthyle	1,3:1	2 jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% 100°C HCl 20% 100°C	U W++++ F+	U W++++ F+	U W+	W+	W+	W+
3)	2,5 g produit d'addition n°12 Tableau II 3 g solution d'isocyanate 4,5 g acétate d'éthyle	1,1:1	2 jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% 100°C HCl 20% 100°C	U W++ U	U W++++ U	U W++++ U	U W+	U	U
4)	23,7 g produit d'addition n° 13 Tableau II 1,3 g triméthylolpropane (1,2% en poids) 38 g solution d'isocyanate 45 g acétate d'éthyle	1,6:1	3 jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% 100°C HCl 20% 100°C	U U F+	U U F+	U U F+	U U F+	U	U
5)	2,4 g produit d'addition n° 14 Tableau II 0,1 g triméthylolpropane (1% en poids) 3,5 g solution d'isocyanate 4,5 g acétate d'éthyle	1,6:1	4 jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% 100°C HCl 20% 100°C	U U F+	U U F+	U U F+	U U F+	U	U

Tableau III (suite)

- 13 -

| 6)  | 2,5 g produit d'addition n° 15<br>Tableau II<br>3,5 g solution d'isocyanate<br>3,5 g acétate d'éthyle<br>1 g solution à 0,01% de<br>triéthylamine dans l'acé-<br>tate d'éthyle (0,001% en<br>poids) | 1,3:1<br>10-14<br>heures | H <sub>2</sub> O<br>NaOH 20% 100°C<br>HCl 20% 100°C<br>P+ | 100°C<br>U<br>U<br>P+ | U<br>W++<br>P+ |  |  |
|-----|---|--------------------------|---|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|--|
| 7)  | 2,5 g produit d'addition n° 16<br>Tableau II<br>2,6 g solution d'isocyanate<br>1,5 g acétate d'éthyle   | 1,1:1<br>> 4 jours       | H <sub>2</sub> O<br>NaOH 20% 100°C<br>HCl 20% 100°C<br>P+ | 100°C<br>U<br>U<br>P+ | U<br>W+<br>P+  |  |  |
| 8)  | 2,5 g produit d'addition n° 18<br>Tableau II<br>2,5 g solution d'isocyanate<br>4,5 g acétate d'éthyle   | 1,5:1<br>2 jours 1/2     | H <sub>2</sub> O<br>NaOH 20% 100°C<br>HCl 20% 100°C<br>P+ | 100°C<br>U<br>U<br>P+ | U<br>W+<br>P+  |  |  |
| 9)  | 2,5 g produit d'addition n° 19<br>Tableau II<br>2,0 g solution d'isocyanate<br>4,5 g acétate d'éthyle   | 1,5:1<br>1 jour 1/2      | H <sub>2</sub> O<br>NaOH 20% 100°C<br>HCl 20% 100°C<br>P+ | 100°C<br>U<br>U<br>P+ | U<br>W+<br>P+  |  |  |
| 10) | 2,5 g produit d'addition n° 18<br>Tableau II<br>2,5 g solution d'isocyanate<br>3,5 g acétate d'éthyle<br>1,0 g solution à 0,1% de tri-<br>éthylamine dans l'acétate<br>d'éthyle (0,01% en poids)    | 1,5:1<br>1 jour 1/2      | H <sub>2</sub> O<br>NaOH 20% 100°C<br>HCl 20% 100°C<br>P+ | 100°C<br>U<br>U<br>P+ | U<br>W+<br>P+  |  |  |

20125

A552

Tableau III (suite)

- 14 -

11)	2,5	g produit d'addition n° 17 Tableau II	1,8; 1	8-12 heures	H <sub>2</sub> O NaOH 20% HCl 20%	100°C 100°C 100°C	U U U	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+	U W++ F+
	2,2	g solution d'isocyanate													
	3,5	g acétate d'éthyle													
	1,0	g solution à 0,1% de tri- éthylamine dans l'acétate d'éthyle (0,01% en poids)													
12)	1,8	g n° 14 Tableau II	2;1	> 9 Jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% HCl 20%	100°C 100°C 100°C	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U
	2,6	g solution d'isocyanate N													
	4,0	g acétate d'éthyle													
	0,8	g solution à 1% de triéthyl- amine dans l'acétate d' éthyle (0,1% en poids)													
13)	1,8	g n° 14 Tableau II	2,3; 1	> 4 Jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% HCl 20%	100°C 100°C 100°C	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U
	3,0	g solution d'isocyanate N													
	4,0	g acétate d'éthyle													
14)	2,5	g n° 8 Tableau I	1,1; 1	> 5 Jours	H <sub>2</sub> O NaOH 20% HCl 20%	100°C 100°C 100°C	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	W W W	W W W
	4,1	g solution d'isocyanate													
	4,5	g acétate d'éthyle													
15)	2,5	g n° 20 Tableau II	1,2; 1	1 jour	H <sub>2</sub> O NaOH 20% HCl 20%	100°C 100°C 100°C	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U	W++ W++ W++	W++ W++ W++	W W W
	3,45	g solution d'isocyanate													
	3,5	g acétate d'éthyle													
	1,0	g solution à 0,01% de tri- éthylamine dans l'acétate d'éthyle (0,001% en poids)													

20125

0553

Sp

Tableau III (suite et fin)

20125

0554

Avec les mélanges de la présente invention, on peut obtenir des revêtements se fixant bien, répondant aux buts de l'utilisation par combinaison relative à l'élasticité, pour métaux, bois, caoutchouc et résines synthétiques, textiles et papier. Ces revêtements se caractérisent par de bonnes qualités, telles que brillant, résistance à l'érosion et nivellation.

Leur stabilité vis à vis des agents chimiques hydrolysants est particulièrement remarquable, notamment vis-à-vis des solutions de substances alcalines. Par conséquent, les revêtements ayant comme composant contenant des groupes hydroxyles un produit d'addition d'oxyde d'éthylène et, en particulier, d'oxyde de propylène à des dérivés de condensation phénoliques, se caractérisent par une stabilité particulièrement forte aux produits chimiques et une élasticité également bonne.

#### R E S U M E

15 L'invention comprend notamment :

I - Un procédé de préparation de revêtements en polyuréthane à partir de dérivés contenant des groupes hydroxyles et des polyisocyanates, caractérisé par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

20 a) comme composants contenant des groupes hydroxyles, on utilise des produits de condensation de phénols ou de dérivés phénoliques à des alcools non saturés, à chaîne droite ou ramifiée, à 10-48 atomes de carbone, pouvant éventuellement être alcoxylés et/ou leurs produits de réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène;

25 b) on utilise des produits de condensation de phénols ou de dérivés phénoliques à des alcools gras non saturés, obtenus à partir de graisses, huiles ou cires naturelles et/ou leurs produits de réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène;

30 c) on utilise des produits de condensation de phénols ou de dérivés phénoliques à des alcools non saturés de Guerbet et/ou leurs produits de réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène;

20125

555

d) on utilise des produits pour lesquels la condensation de phénols ou de dérivés phénoliques à des alcools non saturés a été effectuée en présence de silicates d'aluminium acides à température de 100-250°C;

e) on utilise des produits de réaction des dérivés de condensation phénoliques formés avec 1 à 6 moles d'oxyde de propylène;

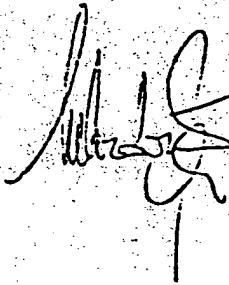
5. f) on utilise, à côté des dérivés de condensation phénoliques et/ou de leurs produits de réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, du triméthylolpropane en une quantité de 0,5 à 1,5% en poids, calculée sur la masse totale;

10. g) on utilise, en plus, en tant qu'accélérateur, 0,001-0,1% en poids, calculé sur la masse totale, de triéthylamine.

II - Les revêtements en polyuréthanes obtenus suivant le procédé selon le point I ci-dessus.

*Six debt pages*

*Henkel & Cie GmbH*



*201.5*

*0556*